

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-218290

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 C	9/10		D 2 1 C 9/10	A
	3/00		3/00	A
	9/14		9/14	
	9/16		9/16	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-21938	(71) 出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月9日	(72) 発明者	原 普一 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72) 発明者	中村 和廣 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 非塩素漂白パルプの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 収率及びパルプ品質を低下をさせないで高白色度のパルプを得る非塩素漂白方法を提供することである。

【構成】 広葉樹リグノセルロース物質をアントラキノン系化合物を添加したポリサルファイド蒸解で低カッパー価にし酸素漂白後酵素とキレート剤の同時処理及び過酸化水素漂白を行う非塩素漂白パルプの製造方法。

【効果】 従来法の非塩素漂白方法と比較して少ない設備費で漂白を行うことができ、又漂白の一段目と二段目の排水を回収できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 広葉樹リグノセルロース物質をアントラキノン系化合物を助剤として含有するポリサルファイド蒸解薬液で蒸解して銅価 16.0～14.0 の未晒パルプを得て、続いて酸素漂白で銅価を 9.5～7.0 にし、次いで酵素とキレート剤の同時処理を行い銅価を 8.5～6.0 にし、更に過酸化水素で漂白を行い銅価を 7.5～4.5、ハンター白色度 55～75% のパルプを得て、その後次亜塩素酸塩、二酸化塩素、過酸化水素、アルカリの中から選ばれる 1 以上の薬品を用いてハンター白色度 84% 以上の晒パルプを製造することを特徴とする非塩素漂白パルプの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は化学パルプの酸素漂白方法に関する。更に詳しくはリグノセルロース物質をアントラキノン系化合物を添加したポリサルファイド蒸解で低銅価のパルプにし、酸素漂白、酵素とキレート剤の同時処理及び過酸化水素漂白を行う非塩素漂白パルプの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 リグノセルロース物質を紙製品の原料として使用するためには蒸解して得られたパルプを漂白する必要がある。パルプを漂白することは、パルプ繊維の内部や表面に付着しているリグニンや着色物質を分解・変質させたり可溶性にして取り除くことである。化学パルプの漂白は通常、塩素、次亜塩素酸塩、過酸化水素、苛性ソーダ及び二酸化塩素等で段階的に処理する方法が取られている。

【0003】 塩素処理を C、アルカリ処理を E、次亜塩素酸塩処理を H、過酸化水素処理を P、二酸化塩素処理を D で表すと、具体的な多段処理としては C-E-H-P-D、C-E-H-D-D、C-E-D-E-D 等で行われる。更に近年は排水負荷の軽減及び漂白薬品費の削減を目的として酸素漂白法も採用され、上記の漂白多段処理の前工程に設置されている。

【0004】 一方、最近ではタイオキシンを含む AOX の規制や安全性の点から塩素系薬品を使用しないいわゆる非塩素漂白が開発され操業されるようになった。非塩素漂白には塩素及び二酸化塩素等の塩素系薬品を全く使用しない TCF と塩素ガスのみを使用しない ECF があ

る。

【0005】 ECF 漂白の最も一般的な方法は漂白多段処理の初段に二酸化塩素段を設ける方法である。具体的な方法としては D-E-D-E-D、D-E-H-P-D、D-E-D-P-D 等が挙げられる。又これら漂白の前に酸素漂白を行うこともある。更に最近ではオゾン漂白が開発され ECF 及び TCF の漂白段に組み入れられている。これら二酸化塩素やオゾンを使用する非塩素

漂白方法は既に公知である。これらの方法によって非塩素漂白を達成することができるが、初段に二酸化塩素を使用する非塩素漂白では漂白排水の回収を行うことができず、又、オゾン漂白は設備費が高価になるという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、アントラキノン系化合物を添加したポリサルファイド蒸解で低銅価のパルプを得て、酸素漂白、酵素とキレート剤の同時処理及び過酸化水素漂白を行えば非塩素漂白を達成できることを見だし、この知見に基づき本発明を完成するに至った。本発明の目的は非塩素漂白における前記問題点を解決して安価で排水回収が可能な非塩素漂白方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明はリグノセルロース物質をアントラキノン系化合物を蒸解助剤として含有するポリサルファイド蒸解薬液で蒸解して銅価 16.5～14.0 の未晒パルプを得て、続いて酸素漂白で銅価を 9.5～7.0 にし、次いで酵素とキレート剤の同時処理を行い銅価 7.5～4.5、ハンター白色度 55～75% のパルプを得て、その後次亜塩素酸塩、二酸化塩素、過酸化水素、アルカリの中から選ばれる 1 以上の薬品を用いてハンター白色度 84% 以上の晒パルプを製造することを特徴とする非塩素漂白パルプの製造方法に関するものである。

【0008】 本発明は二つの手段で構成される。一つは蒸解工程で脱リグニンを進めて銅価を低下させる手段と、もう一つは漂白工程で過酸化水素を効果的に使用して白色度を高め銅価を低下させる手段である。この二つの手段を用いて本発明の非塩素漂白が達成される。

【0009】 漂白工程で負荷を減少させ白色度を上がり易くするには、漂白工程に入る未晒パルプの銅価を低下させることが重要である。特に塩素を使用しない非塩素漂白の場合未晒パルプの銅価を低下させることが必要となる。本発明では未晒パルプの銅価を低下させる手段としてアントラキノン系化合物を蒸解助剤として添加するポリサルファイド蒸解を行う。

【0010】 通常漂白パルプを製造する場合クラフト蒸解では蒸解後の銅価は 16.5 以上で操業されている。これは銅価 16.5 以下まで蒸解を進めれば蒸解収率やパルプ粘度の極端な低下を招くからである。

【0011】 本発明では漂白工程の負荷を減少させるためにアントラキノン系化合物を蒸解助剤とするポリサルファイド蒸解で銅価 16.5 以下まで蒸解を進める。ポリサルファイド蒸解を行えばクラフト蒸解と比較して蒸解収率が向上することは公知である。又、アント

ラキノン系化合物を蒸解助剤として添加して蒸解を行うことが脱リグニン速度を高めてカップー価を低下させ、更に蒸解収率を向上させることは公知である。

【0012】本発明では両者を組み合わせてカップー価16.5以下の未晒バルブを得るが蒸解方法及び条件は以下に示す通りである。ポリサルファイド蒸解はいくつかの方法で行うことができる。一つの方法はクラフト蒸解の蒸解薬液中に硫黄を添加する方法である。この方法でもポリサルファイド蒸解を行うことができるが工程内のアルカリと硫黄のバランスが崩れる欠点がありあまり好ましくない。

【0013】好ましい方法としては蒸解薬液である白液中に含有している硫化ソーダを酸化してポリサルファイドを製造する方法がある。この方法の具体的な手段としては例えば本発明者等が先に出願した特公平05-032100号公報等があり、これらの方法でポリサルファイド蒸解を行うことができる。

【0014】ポリサルファイド蒸解の蒸解条件は、蒸解温度140～200℃好ましくは160～180℃、蒸解時間10～360分好ましくは20～240分、有効アルカリ添加率10～25重量% (Na<sub>2</sub>O換算、対絶対乾チップ) 好ましくは12～20重量% (Na<sub>2</sub>O換算、対絶対乾チップ) である。ポリサルファイド添加率はポリサルファイド蒸解の効果を有効に発揮させるためには0.7重量% (S換算、対絶対乾チップ) 以上が必要である。

【0015】蒸解助剤として使用されるアントラキノン系化合物としてはアントラキノン、1・4・4a・9a-テトラヒドロ-9・10-アントラキノン、1・4-ジヒドロ-9・10-ジヒドロキシアントラセン及びこれらの塩等である。アントラキノン系化合物の添加率は0.005～0.2重量% (対絶対乾チップ) 好ましくは0.01～0.1重量% (対絶対乾チップ) である。

【0016】これらポリサルファイド蒸解の蒸解条件やアントラキノン系化合物の添加率は蒸解後のカップー価が14.0～16.5になるように好適な条件を選ぶことができる。ポリサルファイド蒸解後に酸素漂白を行うが、酸素漂白後のカップー価は蒸解後のカップー価に比例することが知られている。従ってポリサルファイド蒸解後のカップー価を14.0～16.5まで低下させれば酸素漂白後のカップー価も低下し、通常の酸素漂白条件で本発明のカップー価7.0～9.5のバルブが得られる。

【0017】この場合の酸素漂白は一般に中濃度酸素漂白と呼ばれる方法で行うが、漂白条件は、バルブ濃度8～15%、温度70～140℃、滞留時間10～90分、圧力大気圧～9 Kg/cm<sup>2</sup>、酸素添加率0.5～3.0重量% (対絶対乾バルブ)、アルカリ添加率0.5～3.0重量% (対絶対乾バルブ) である。尚、高濃度酸素漂白と呼ばれる方法で行う時はバルブ濃度を20～4

0%にし、その他の条件は上記で濃度と同じ条件である。

【0018】酸素漂白処理でカップー価を7.0～9.5にした後に酵素とキレート剤の同時処理及び過酸化水素漂白を行うが、カップー価が9.5以上であれば過酸化水素漂白で所定の白色度に上げることが困難になる。又カップー価が7.0以下であればバルブ粘度及び収率の低下を招くので好ましくない。

【0019】過酸化水素漂白に先行して酵素とキレート剤の同時処理を行うが、使用できる酵素はヘミセルラーゼ又はセルラーゼと称され特にヘミセルロースを加水分解する酵素であり、広葉樹バルブを対象とする場合はキシラナーゼを主体とする酵素を用いる。又使用されるキレート剤はジエチレントリアミン5酢酸 (DTPA)、ニトリロ3酢酸 (NTA) 等の窒素を含有有機キレート剤やこれらの高分子の塩からなるキレート剤例えばポリアルキレンポリアミンポリアセテート等である。

【0020】これらの酵素とキレート剤の混合物によって処理を行うが処理条件は、バルブ濃度2～20%、処理温度30～80℃、処理時間30～150分、処理pH4～10、酵素添加量はキシラナーゼの場合は0.1～1000 U/g (対絶対乾バルブ)、キレート剤添加量0.01～5重量% (対絶対乾バルブ) である。ここでキシラナーゼ活性は1%のキシラン (pH約5) 1mlと酵素1mlを50℃、30分作用させた時1分間に1 μmolのキシロースに相当する還元糖を生成する活性を1 U/gとして表す。

【0021】これら条件での酵素とキレート剤の同時処理によってカップー価を6.0～8.5にするが本処理でのカップー価の低下は主として酵素による脱リグニンの効果である。本処理によるカップー価の低下幅は1.0～2.0が好ましい。1.0以下では次の過酸化水素漂白に負荷がかかり、2.0以上ではバルブ粘度及び収率の低下を招くので好ましくない。

【0022】酵素とキレート剤の同時処理後に過酸化水素漂白を行う。過酸化水素の漂白条件は過酸化水素添加量0.1～3.0重量% (対絶対乾バルブ)、反応温度30～120℃、反応時間30～240分、反応pH8～13、バルブ濃度2～20%である。これら条件での過酸化水素漂白によってハンター白色度55～75%、カップー価4.5～7.5のバルブを得る。

【0023】本発明では、この後次亜塩素酸塩、二酸化塩素、過酸化水素、アルカリの一つ又は複数を用いて漂白を行う。次亜塩素酸塩処理をH、二酸化塩素処理をD、過酸化水素処理をP、アルカリ処理をEで表すと過酸化水素漂白後の処理方法はH-P-D、D-D、H-D、D-E-D等になる。これら漂白段の漂白条件は通常の化学バルブの多段漂白における各段の漂白条件をそのまま使用できる。本発明で得られる過酸化水素漂白後のバルブがハンター白色度55～75%でカップー価

4. 5~7. 5であればこれら多段漂白の普通一般に行われている漂白方法で本発明の目標とするハンター白色度8.4%以上の晒バルブを得ることが可能となる。

【0024】これら一連の蒸解工程から漂白工程にわたる製造プロセスによって本発明の非塩素漂白バルブの製造が達成される。

【0025】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。尚実施例において白色度はJIS P 8123 (ハンター白色度法)、カップー価はTAPPI T 336 hm-85、バルブ粘度はTAPPI T 230 om-82の方法で測定した。

【0026】実施例1

国産広葉樹チップを使用してアントラキノン系化合物を添加したポリサルファイド蒸解を行った。蒸解条件は有効アルカリ添加率1.4重量% (Na<sub>2</sub>O換算、対絶乾チップ)、蒸解温度170℃、蒸解時間45分、ポリサルファイド添加率1.0重量% (S換算、対絶乾チップ)、アントラキノン系化合物添加率0.05重量% (対絶乾チップ)であった。

【0027】使用したポリサルファイド蒸解液は特公平05-032100号公報に記載の方法でクラフト蒸解液を空気酸化して調整した。又使用したアントラキノン系化合物は1・4-ジヒドロ-9・10-ジヒドロキシアントラセンのナトリウム塩 (商品名:川崎化成工業製SAQ)である。得られた未晒バルブのカップー価、バルブ粘度及び蒸解収率を表1に示す。

【0028】上記の未晒バルブを次に酸素で漂白をした。漂白条件はアルカリ添加率1.5重量% (NaOH換算、対絶乾バルブ)、反応温度110℃、反応時間60分、バルブ濃度1.2%であった。酸素漂白で得られたバルブのカップー価とバルブ粘度を表1に示す。

【0029】酸素漂白後過酸化水素漂白に先行して酵素とキレート剤を同時に添加して処理を行った。酵素、キレート剤同時処理条件は酵素としてキシラナーゼを10U/g (対絶乾バルブ)、キレート剤としてジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)を0.2重量% (対絶乾バルブ)同時に添加しバルブ濃度1.0%、処理温度50℃、処理時間60分、処理pH5.0であった。酵素、キレート剤同時処理で得られたバルブのカップー価とバルブ粘度を表1に示す。

【0030】次いで過酸化水素漂白を行った。漂白条件は過酸化水素添加率1.0重量% (対絶乾バルブ)、反応温度80℃、反応時間100分、反応pH11.0、バルブ濃度1.2%であった。過酸化水素漂白で得られたバルブのカップー価白色度及びバルブ粘度を表1に示す。

【0031】次いでH-P-Dの漂白シーケンスで漂白を行った。次亜塩素酸ナトリウム漂白条件は次亜塩素酸

ナトリウム添加率0.8重量% (対絶乾バルブ)、反応温度60℃、反応時間120分、バルブ濃度1.2%であり、過酸化水素漂白条件は過酸化水素添加率0.15重量% (対絶乾バルブ)、反応温度70℃、反応時間110分、バルブ濃度1.2%であり、又二酸化塩素漂白条件は二酸化塩素添加率0.3重量% (対絶乾バルブ)、反応温度75℃、反応時間140分、バルブ濃度1.2%であった。得られた漂白バルブの白色度、バルブ粘度及び収率を表1に示す。

【0032】実施例2

実施例1と同じ国産広葉樹チップを使用してアントラキノン系化合物としてアントラキノンを使用した以外は実施例1と同じ条件でポリサルファイド蒸解を行った。得られた未晒バルブのカップー価、バルブ粘度及び蒸解収率を表1に示す。

【0033】酸素漂白後はキレート剤としてジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)を使用した以外は実施例1と同じ条件で酵素、キレート剤の同時処理を行った。得られたバルブのカップー価、バルブ粘度及び蒸解収率を表1に示す。

【0034】次いで過酸化水素の添加量を1.2重量% (対絶乾バルブ)にした以外は実施例1と同じ条件で過酸化水素漂白を行った。漂白で得られたバルブのカップー価、バルブ粘度を表1に示す。

【0035】次いでD-E-Dの漂白シーケンスで漂白を行った。最初の二酸化塩素漂白条件は二酸化塩素添加率0.4重量% (対絶乾バルブ)、反応温度75℃、反応時間120分、バルブ濃度1.2%であり、アルカリ処理条件は水酸化ナトリウム添加率0.5重量% (対絶乾バルブ)、反応温度70℃、反応時間110分、バルブ濃度1.2%であり、又最終段の二酸化塩素漂白条件は二酸化塩素添加率0.25重量% (対絶乾バルブ)、反応温度75℃、反応時間140分、バルブ濃度1.2%であった。得られた漂白バルブの白色度、バルブ粘度及び収率を表1に示す。

【0036】比較例1

実施例1と同じ国産広葉樹チップを使用してクラフト蒸解を行った。蒸解条件は有効アルカリ添加率1.4、5重量% (Na<sub>2</sub>O換算、対絶乾チップ)、蒸解温度170℃、蒸解時間45分であった。

【0037】上記の未晒バルブを実施例1と同じ条件で順に酸素漂白、酵素とキレート剤の同時処理、過酸化水素漂白次いでH-P-Dシーケンスでの漂白を行った。蒸解、各漂白段で得られたバルブのカップー価、白色度、バルブ粘度及び収率を表1に示す。

【0038】比較例2

実施例1と同じ国産広葉樹チップを使用して、蒸解条件で有効アルカリ添加率を1.7重量% (Na<sub>2</sub>O換算、対絶乾チップ)にした以外は比較例1と同じ条件でクラフト蒸解を行った。

10

20

30

40

50

【0039】上記の未晒パルプを実施例1と同じ条件で順に酸素漂白、酵素とキレート剤の同時処理、過酸化水素漂白次いでH-P-Dシーケンスでの漂白を行った。蒸解、各漂白段で得られたパルプのカッパー価、白色度、パルプ粘度及び収率を表1に示す。

#### 【0040】比較例3

実施例1と同じ国産広葉樹チップを使用して、実施例1と同じ条件でアントラキノン系化合物を添加したポリサルファイド蒸解、次いで酸素漂白を行った。酸素漂白後過酸化水素漂白に先行してキレート剤の処理を行った。10 処理条件はキレート剤としてジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)を0.2重量%(対絶乾パルプ)、パルプ濃度10%、処理温度60℃、処理時間60分、処理pH6.0であった。キレート剤同時処理後は実施例1と同じ条件で過酸化水素漂白、次いでH-P-Dシーケンスでの漂白を行った。蒸解、漂白段で得られたパルプ\*

\*のカッパー価、白色度、パルプ粘度及び収率を表1に示す。

#### 【0041】比較例4

実施例1と同じ国産広葉樹チップを使用して、実施例1と同じ条件でアントラキノン系化合物を添加したポリサルファイド蒸解、次いで酸素漂白を行った。酸素漂白後過酸化水素漂白に先行して酵素の処理を行った。処理条件は酵素としてキシラナーゼを10U/g(対絶乾パルプ)添加しパルプ濃度10%、処理温度50℃、処理時間60分、処理pH5.0であった。酵素処理後は実施例1と同じ条件で過酸化水素漂白、次いでH-P-Dシーケンスで漂白を行った。蒸解、各漂白段で得られたパルプのカッパー価、白色度、パルプ粘度及び収率を表1に示す。

#### 【0042】

#### 【表1】

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
蒸解後	カッパー価	15.4	15.6	18.1	15.5	15.6	15.5
	粘度 cP	27.2	27.5	28.1	22.7	27.3	26.9
	収率 %	52.8	52.7	53.0	50.3	52.9	52.5
酸素漂白	カッパー価	8.5	8.6	10.0	8.6	8.5	8.6
	粘度 cP	19.3	19.4	20.7	16.5	19.2	19.3
前処理	カッパー価	7.0	7.2	8.4	7.1	8.5	7.0
	粘度 cP	18.1	18.3	19.6	15.2	19.0	18.0
過酸化水素漂白	カッパー価	5.8	6.0	7.3	5.9	7.4	6.5
	白色度 %	68.5	67.9	59.5	68.3	58.9	59.3
	粘度 cP	17.5	17.4	18.1	14.7	18.3	17.3
最終漂白	白色度 %	86.1	85.7	82.6	85.9	82.8	82.9
	粘度 cP	15.8	16.0	16.3	10.1	17.0	15.7
	収率 %	50.2	50.5	50.3	47.7	50.8	50.1

【0043】表1の実施例1、2と比較例1、2、3、4の比較から本発明のアントラキノン系化合物を添加したポリサルファイド蒸解で低カッパー価のパルプを得て、酸素漂白、酵素とキレート剤の同時処理及び過酸化水素漂白を行えば、収率及びパルプ品質を低下させないで高白色度のパルプが得られる非塩素漂白を行えること

が分かる。

#### 【0044】

【発明の効果】本発明の非塩素漂白方法を用いれば従来法の非塩素漂白方法と比較して少ない設備費で漂白を行うことができ、又漂白の一段目と二段目の排水を回収できるという利点がある。